

SILICON NITRIDE-BASED SINTERED COMPACT

Patent Number: JP5201766
Publication date: 1993-08-10
Inventor(s): MITSUNAGA TOSHIKATSU; others: 02
Applicant(s): DENKI KAGAKU KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP5201766
Application Number: JP19920035624 19920127
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/58
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a silicon nitride-based sintered compact excellent in wear resistance and suitable for use as a wear resistant liner, a rolling roll, a guide roll, a welding jig, a cutting tool, etc.
CONSTITUTION: This silicon nitride-based sintered compact contains 1-10wt.% one or more kinds of compds. selected from among Al₂O₃, MgO, SiO₂, SrO, CaO, AlN and compds. separately contg. them and 1-10wt.% each (expressed in terms of Nd₂O₃ and Pr₆O₁₁) of Nd and Pr components.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Only the part describing density in JP Kokai Hei 5-201766 is translated. If the translation of the full text is required, please let us know.

Examples 1 to 12, Comparative examples 1 to 10

- 5 A vessel was filled with Si_3N_4 powder having a mean particle diameter of 1 μm and chlorocene as a solvent, then the sintering aid and wear proof agent, which are weighed to have the weight shown in Fig.1 are added therein. The raw material mixture in the vessel was subjected to wet
10 blending to prepare the mixed raw material powder. After forming it in the mold, the formed body was subjected to CIP processing, then the obtained formed body was sintered under the temperature of 1700 °C for 20 hours at ambient temperature to obtain a silicone nitride-natured sintered
15 body. In Comparative example 1, a marketed alumina sintered body was used.

(End)

Table 1

	Composition (weight%)		Hardness (Hv)	Fracture toughness ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	Ring on disc wear amount ($\times 10^{-3} \text{cm}^3$)	Sand blast wear amount (g)
	Si_3N_4	Sintering aid, wear proof agent				
Example 1	85	$\text{Nd}_2\text{O}_3:5 \text{ Pr}_6\text{O}_{11}:5 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1570	8.0	2.0	2.2
Example 2	85	$\text{Nd}_2\text{O}_3:2 \text{ Pr}_6\text{O}_{11}:8 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1530	7.8	2.4	2.7
Example 3	85	$\text{Nd}_2\text{O}_3:8 \text{ Pr}_6\text{O}_{11}:2 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1510	7.9	2.4	2.6
Example 4	90	$\text{Nd}_2\text{O}_3:3 \text{ Pr}_6\text{O}_{11}:2 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1600	8.0	1.4	1.8
Example 5	86	$\text{Nd}_2\text{O}_3:3 \text{ Pr}_6\text{O}_{11}:2 \text{ Al}_2\text{O}_3:5 \text{ AlN}:4$	1630	8.2	1.7	1.8
Example 6	85	$\text{A}:10 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1620	8.4	1.9	2.0
Example 7	90	$\text{A}:5 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1650	8.1	1.3	1.6
Example 8	86	$\text{A}:5 \text{ Al}_2\text{O}_3:5 \text{ CaO}:4$	1550	7.8	2.2	2.1
Example 9	86	$\text{A}:5 \text{ Al}_2\text{O}_3:5 \text{ AlN}:4$	1660	8.8	1.6	1.8
Example 10	90	$\text{A}:10 \text{ SiO}_2:5$	1580	8.2	1.7	2.0
Example 11	90	$\text{A}:5 \text{ Al}_2\text{O}_3:3 \text{ MgO}:2$	1620	8.3	1.8	2.2
Example 12	90	$\text{A}:5 \text{ Al}_2\text{O}_3:3 \text{ SrO}:2$	1610	8.4	2.0	2.0
Comparative Example 1	-	Marketed Alumina sintered body	1300	4.0	14.3	21.5
Comparative Example 2	90	$\text{Al}_2\text{O}_3:10$	1620	5.1	5.5	6.5
Comparative Example 3	90	$\text{Y}_2\text{O}_3:5 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1640	6.5	3.8	3.8
Comparative Example 4	90	$\text{CeO}_2:5 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1650	6.8	3.6	3.4
Comparative Example 5	90	$\text{MgO}:3 \text{ Y}_2\text{O}_3:5 \text{ Al}_2\text{O}_3:2$	1640	6.6	3.7	3.8
Comparative Example 6	90	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}:5 \text{ Y}_2\text{O}_3:5$	1580	7.1	3.8	3.5
Comparative Example 7	90	$\text{MgSiO}_3:10$	1590	5.0	6.2	6.6
Comparative Example 8	85	$\text{Nd}_2\text{O}_3:10 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1580	7.0	3.1	3.8
Comparative Example 9	85	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}:10 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1550	6.6	3.0	4.2
Comparative Example 10	80	$\text{A}:15 \text{ Al}_2\text{O}_3:5$	1600	7.0	3.3	3.4

Note: "A" represents Dibym oxide (Nd_2O_3 76.6% Pr_6P_{11} 22.6%)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-201766

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 4 B 35/58

識別記号

1 0 2 C 8821-4G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号

特願平4-35624

(22)出願日

平成4年(1992)1月27日

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 光永 敏勝

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72)発明者 津留 隆志

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72)発明者 今村 保男

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(54)【発明の名称】 窒化珪素質焼結体

(57)【要約】

【目的】 耐摩耗ライナー、圧延ロール、ガイドロール、溶接治具、切削工具等に好適な耐摩耗性に優れた窒化珪素質焼結体の提供。

【構成】 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 SrO 、 CaO 、 AlN 及びそれらを成分とする化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を1～10重量%、Nd成分及びPr成分を Nd_2O_3 及び Pr_2O_3 、換算でそれぞれ1～10重量%を含むことを特徴とする窒化珪素質焼結体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 SrO 、 CaO 、 AlN 及びそれらを成分とする化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を1～10重量%、Nd成分及びPr成分を Nd_2O_3 、及び Pr_6O_{11} 換算でそれぞれ1～10重量%を含んでなることを特徴とする窒化珪素質焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐摩耗性に優れた窒化珪素質焼結体に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化珪素は、強度が大きく、耐熱衝撃性と耐食性に優れており、同じ高強度材料である炭化珪素に比べて靱性が高く取扱いやすい利点があるので近年さまざまな分野で用いられている。

【0003】例えば、従来、ライナーにはアルミナが用いられてきたが、摩耗が激しいので窒化珪素が注目され始めた。また、金属線材圧延ロールやガイドロールには窒化珪素が利用されるようになり、ロールの寿命向上と線材の質向上に寄与してきた（特開昭59-21413号公報）。しかし、冷間圧延工程やガイドロール等の比較的緩やかな条件では問題なく使用できるが、条件がより過酷な熱間圧延工程では、表面の肌荒れ等が問題となっており、より耐摩耗性の良好な窒化珪素セラミックスの開発が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、以上のような状況に鑑み、窒化珪素セラミックスの耐摩耗性の改善について鋭意検討を進めた結果、特定の希土類を特定量存在させればよいことを見出し、本発明を完成させたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 SrO 、 CaO 、 AlN 及びそれらを成分とする化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を1～10重量%、Nd成分及びPr成分を Nd_2O_3 、及び Pr_6O_{11} でそれぞれ1～10重量%を含んでなることを特徴とする窒化珪素質焼結体である。

【0006】以下、さらに詳しく本発明について説明する。

【0007】従来より、窒化珪素の焼結助剤にはさまざまな元素の酸化物や窒化物が検討されている。例えば、特開昭57-141393号公報では、 Pr_6O_{11} 、もしくは Pr_6O_{11} と Y_2O_3 とを併用することが検討されているが、得られた焼結体の耐摩耗性は十分でなかった。

【0008】本発明は、耐摩耗性の向上を目的とし、その向上剤として、例えば Nd_2O_3 と Pr_6O_{11} のようなNd成分とPr成分を併用し、焼結助剤として、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 SrO 、 CaO 、 AlN 及びそれらを成分とする化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を用いたところに大き

な特徴がある。

【0009】耐摩耗性向上剤であるNd成分及びPr成分の窒化珪素焼結体中における存在量は、 Nd_2O_3 、及び Pr_6O_{11} 換算でそれぞれ1～10重量%である。Nd成分又はPr成分が1重量%未満では耐摩耗性が向上せず、また、10重量%をこえると窒化珪素本来の特性が損なわれる。

【0010】上記Nd成分とPr成分の割合にあって、Nd/Prの好ましい重量比は1/10～10/1である。これの具体例としてはジジムがあるのでそれを使用するのが便利である。

【0011】一方、焼結助剤である Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 SrO 、 CaO 、 AlN 及びそれらを成分とする化合物の中から選ばれた1種又は2種以上の窒化珪素焼結体中における存在量は、1～10重量%であることが必要である。1重量%未満では緻密な焼結体にはならず、また10重量%をこえると窒化珪素本来の特性が損なわれる。本発明においては、例えば、 CaO 、 AlN 、 Al_2O_3 を加えサイアロン質焼結体にすることもできる。

【0012】本発明においては、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Sm_2O_3 等のようなNd成分とPr成分以外の希土類を含むことは好ましくないが、不可避不純物としてそれぞれ1重量%程度までの含有は問題とならない。また、 TiC 、 TiN 、 CoO 、 Fe_2O_3 等公知の耐摩耗性向上剤を含ませることもできる。

【0013】本発明の窒化珪素質焼結体は以下の方法によって好ましく製造することができる。すなわち、平均粒径0.8～1.0 μm の Si_3N_4 粉末に、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 SrO 、 CaO 、 AlN 及びそれを成分とする化合物の中から選ばれた焼結助剤の1種又は2種以上を1～10重量%、 Nd_2O_3 、及び Pr_6O_{11} をそれぞれ1～10重量%又はジジムを酸化物換算で1～10重量%添加し、クロロセン等の有機溶媒と共にボールミルにて1～5時間の湿式混合を行い、乾燥後、解砕して混合原料粉末を調整する。次いで、それをプレス成形、冷間静水圧法（CIP法）、射出成形、押し出し成形、鑄込み成形等により成形した後、常圧焼結、ホットプレス焼結、熱間静水圧（HIP）焼結等により焼結することによって製造することができる。

【0014】

【実施例】以下、実施例と比較例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

実施例1～12 比較例1～10

平均粒径1 μm の Si_3N_4 粉末に焼結助剤と耐摩耗向上剤を表1に示す量を秤量し、クロロセンを溶媒として1時間の湿式混合を行い混合原料粉末を調整した。それを金型成形後、2.7 ton/cm^2 圧でCIP処理して成形体を成形し、温度1700℃×20時間常圧焼結して相対密度97～99%の窒化珪素質焼結体を製造した。比較例1は市販のアルミナ焼結体である。

【0015】得られた窒化珪素質焼結体を平面研削盤で

40×40×5 mmに研削後、ダイヤモンドスラリー（粒径1～2 μm）を用い市販のウイング研磨機で鏡面に仕上げ、硬度、破壊靱性及び耐摩耗性を以下に従って測定した。それらの結果を表1に示す。

【0016】表1から明らかなように、本発明の窒化珪素質焼結体は、サンドブラストと摺動摩耗の何れの耐摩耗性試験においても優れていることがわかる。

【0017】（1）硬 度：ピッカース硬度計（明石製作所製 荷重20 kg）

（2）破壊靱性：JIS R1606に準じたIF法（明石製作所製 荷重20 kg） 10

（3）耐摩耗性（リングオンディスク法）：水中で銅リングを押し付けながら一定周速で回転させた際の摩耗量を測定した。

試験機：神鋼造機株式会社製

相手材：銅リング（外径25×内径20×厚み20 mm）

m)

荷 重：125 K_g/cm²

周 速：0.1 m/s

試験時間：120分

評 価：120分試験後の摩耗量（cm³）

【0018】（4）耐摩耗性（サンドブラスト法）：焼結体に研磨材を所定時間噴射し摩耗量を求めた。

試験機：サンドブラスト（不二製作所製「形式SF-45-401」）

ノズル：穴径7 mm 材質B₆C

研磨材：アルミナ質ホワイトランダム（#60）

噴射時間：120分

噴射スパン：距離50 mm 角度90度

評 価：120分噴射後の摩耗量（q）

【0019】

〔表1〕

表 1

	組 成 (重量%)		硬度 (HV)	破壊靱性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	リングオンディスク 摩耗量 ($\times 10^{-1} \text{cm}^3$)	サンドブラスト 摩耗量 (g)
	Si_3N_4	焼結助剤・耐摩耗性向上剤				
実施例 1	85	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : 5 \text{ Pr}_2\text{O}_{11} : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1570	8.0	2.0	2.2
" 2	85	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : 2 \text{ Pr}_2\text{O}_{11} : 8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1530	7.8	2.4	2.7
" 3	85	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : 8 \text{ Pr}_2\text{O}_{11} : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1510	7.9	2.4	2.8
" 4	90	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3 \text{ Pr}_2\text{O}_{11} : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1600	8.0	1.4	1.8
" 5	86	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3 \text{ Pr}_2\text{O}_{11} : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ AlN} : 4$	1630	8.2	1.7	1.8
" 6	85	$\text{A} : 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1620	8.4	1.9	2.0
" 7	90	$\text{A} : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1650	8.1	1.3	1.6
" 8	86	$\text{A} : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ CeO} : 4$	1550	7.8	2.2	2.1
" 9	86	$\text{A} : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ AlN} : 4$	1680	8.8	1.6	1.8
" 10	90	$\text{A} : 5 \text{ SiO}_2 : 5$	1580	8.2	1.7	2.0
" 11	90	$\text{A} : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ MgO} : 2$	1620	8.3	1.8	2.2
" 12	90	$\text{A} : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ SiO} : 2$	1810	8.4	2.0	2.0
比較例 1	—	アルミナ焼結体 (市販品)	1300	4.0	14.3	21.5
" 2	90	$\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0$	1620	5.1	5.5	6.5
" 3	90	$\text{Y}_2\text{O}_3 : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1640	6.5	3.8	3.8
" 4	90	$\text{CeO}_2 : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1650	6.8	3.6	3.4
" 5	90	$\text{MgO} : 3 \text{ Y}_2\text{O}_3 : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2$	1640	6.6	3.7	3.8
" 6	90	$\text{Pr}_2\text{O}_{11} : 5 \text{ Y}_2\text{O}_3 : 5$	1580	7.1	3.8	3.5
" 7	90	$\text{MgSiO}_3 : 1.0$	1590	5.0	6.2	6.6
" 8	85	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1580	7.0	3.1	3.8
" 9	85	$\text{Pr}_2\text{O}_{11} : 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1550	6.6	3.0	4.2
" 10	80	$\text{A} : 1.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5$	1600	7.0	3.3	3.4

(注) 「A」は酸化ジウム (Nd_2O_3 , 76.6% Pr_2O_{11} , 22.6%)

【0020】

【発明の効果】本発明の窒化珪素質焼結体は、耐摩耗性に優れたものである。本発明の窒化珪素質焼結体は、耐

40

摩耗ライナー、圧延ロール、ガイドロール、溶接治具、切削工具等の耐摩耗部材として使用することができる。